

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-028253

(43)Date of publication of application : 19.03.1981

(51)Int.Cl.

C09D 5/00
C09D 3/58
// C08L 63/02

(21)Application number : 54-105179

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 17.08.1979

(72)Inventor : TAMAOKI AKINOBU

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION FOR POWDER COATING

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare the titled composition having low glass-transition temperature, and giving a highly elastic coating film which is rubbery at room temperature, by melting and kneading a specific epoxy resin, an acid anhydride, and an ethylene oxide derivative or a propylene oxide derivative.

CONSTITUTION: The titled composition is prepared by melting and kneading (A) 100pts.wt. of a bisphenol A epoxy resin having an epoxy equivalent of 400W4,000, (B) 10W16pts.wt. of an acid anhydride (pref. having a melting point of $\geq 40^{\circ}\text{C}$), e.g. tetrahydrophthalic anhydride, and (C) 20W200pts.wt. of an ethylene oxide derivative or a propylene oxide derivative having a molecular weight of 2,000W 40,000, pref. polyethylene oxide, polyethylene glycol, polypropylene oxide, polypropylene glycol and/or their block copolymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

AN 1981:463838 CAPLUS
 DN 95:63838
 ED Entered STN: 12 May 1984
 TI Epoxy powder coatings
 PA Mitsubishi Electric Corp., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC C09D005-00; C09D003-58; C08L063-02
 CC 42-8 (Coatings, Inks, and Related Products)
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 56028253	A	19810319	JP 1979-105179	19790817 <--
	JP 02040700	B	19900912		
PRAI	JP 1979-105179	A	19790817		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 56028253	IC	C09D005-00; C09D003-58; C08L063-02
	IPCI	C09D0005-00; C09D0003-58; C08L0063-02 [ICA]; C08L0063-00 [ICA,C*]
	IPCR	C09D0005-03 [I,C*]; C09D0005-03 [I,A]; C08G0059-00 [I,C*]; C08G0059-00 [I,A]; C08L0063-00 [I,C*]; C08L0063-00 [I,A]; C08L0063-02 [I,A]; C09D0005-00 [I,C*]; C09D0005-00 [I,A]; C09D0163-00 [I,C*]; C09D0163-00 [I,A]

AB Compns. that have a low glass transition temperature and give elastic coatings that are rubbery at room temperature are prepared by melting and kneading a bisphenol A epoxy resin (epoxy equivalent 400-4000) 100, an acid anhydride (preferably having m.p. $\geq 40^\circ$) such as tetrahydrophthalic anhydride [85-43-8] 10-16, and ethylene oxide or propylene oxide derivs. (mol. weight 2000-40,000), such as poly(ethylene oxide) [25322-68-3], poly(propylene oxide) [25322-69-4], and(or) their block copolymer [9003-11-6] 20-200 parts.

ST bisphenol epoxy resin powder coating; tetrahydrophthalic anhydride powder coating; polyoxyalkylene powder coating; polyalkylene oxide powder coating; glycol polyalkylene powder coating; ethylene oxide polymer powder coating; propylene oxide polymer powder coating; glass transition epoxy powder coating

IT Crosslinking agents
 (tetrahydrophthalic anhydride, for bisphenol A epoxy resin powder coatings)

IT Coating materials
 (powder, bisphenol A epoxy resins containing polyoxyalkylenes)

IT 9003-11-6

RL: USES (Uses)

(block, coatings, powder, containing bisphenol A epoxy resins)

IT 9003-11-6 25322-68-3 25322-69-4

RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(coatings, powder, containing bisphenol A epoxy resins)

IT 80-05-7D, epoxy resins

RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(coatings, powder, containing polyoxyalkylenes).

IT 85-43-8

RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)

(crosslinking agents, epoxy resin powder coatings containing)

DERWENT-ACC-NO: 1981-33364D

DERWENT-WEEK: 198119

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Epoxy! resin compsn. for powder paint - obt'd. by
melt-kneading bisphenol-A epoxy! resin, acid anhydride
and ethylene oxide or propylene oxide derivs.

PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI ELECTRIC CORP [MITQ]

PRIORITY-DATA: 1979JP-0105179 (August 17, 1979)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
JP 56028253 A	March 19, 1981	N/A	000	N/A
JP 90040700 B	September 12, 1990	N/A	000	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 90040700B	N/A	1979JP0105179	August 17, 1979

INT-CL (IPC): C08L063/02, C09D003/58, C09D005/00, C09D163/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 56028253A

BASIC-ABSTRACT:

The epoxy resin compsn. is prepd. by melt-kneading (i) 100 pts.wt. of bisphenol A epoxy resin having an epoxy equiv. of 400-4000, (ii) 10-60 pts.wt. of acid anhydride and (iii) 20-200 pts. wt. of ethylene oxide deriv. or propylene oxide deriv. having a molecular wt. of 2000-40000. The epoxy resin compsn. provides paint film having low glass transition temp. and showing rubbery flexibility at room temp.

Component (i) has a melt temp. of 40-170 deg.C including, e.g. Epikote 1001', 'Epikote 1004' (RTM). Component (ii) has a m.pt. of above 40 deg.C, including, e.g. tetrahydrophthalic anhydride, phthalic anhydride, maleic anhydride, pyromellitic anhydride. Component (iii) includes, e.g. polyethylene oxide, polyethylene glycol, polypropylene glycol. Opt. filler (e.g. silica, talc), flow-controlling agent, colouring agent (e.g. rouge, phthalocyanine blue) may be added to the compsn. The components are mixed, kneaded in a Henschel mixer, cooled, left at room temp. for one hour to one month and then crushed in 3-500 meshes.

TITLE-TERMS: POLYEPOXIDE RESIN COMPOSITION POWDER PAINT OBTAIN MELT KNEAD
BISPHENOL-A POLYEPOXIDE RESIN ACID ANHYDRIDE ETHYLENE OXIDE
PROPYLENE OXIDE DERIVATIVE

DERWENT-CLASS: A21 A82 G02

CPI-CODES: A05-A02; A05-H03A; A05-H04; A08-D02; A12-B01L; A12-S09; G02-A02G;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0013 0205 0218 0231 1279 1282 1373 1601 1602 2020 2208 2218 2281
2287 2321 2326 2333 2542 2585 2628 2667 2792 1588
Multipunch Codes: 011 028 04 040 106 147 198 199 200 220 221 226 229 231 305
308 310 336 339 341 364 365 368 386 392 393 394 395 400 473 479 551 560 566 575
583 589 604 608 656 688 720 721

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—28253

⑬ Int. Cl.³
C 09 D 5/00
3/58
// C 08 L 63/02

識別記号
1 0 1

庁内整理番号
7167—4 J
7167—4 J
2102—4 J

⑭ 公開 昭和56年(1981)3月19日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 粉体塗料用エポキシ樹脂組成物

電機株式会社生産技術研究所内

⑯ 出 願 人 三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目2
番3号

⑰ 特 願 昭54—105179

⑱ 出 願 昭54(1979)8月17日

⑲ 発 明 者 玉置明信

尼崎市南清水字中野80番地三菱

⑳ 代 理 人 弁理士 葛野信一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

粉体塗料用エポキシ樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) エポキシ当量 400～4000 のビスフェノール A 型エポキシ樹脂 100 重量部、酸無水物 10～60 重量部および分子量 2000～40000 のエチレンオキサライド誘導体またはプロピレンオキサライド誘導体 20～200 重量部を溶解混練りしてなることを特徴とする粉体塗料用エポキシ樹脂組成物。

(2) 酸無水物が融点 40℃ 以上である特許請求の範囲第 1 項記載の組成物。

(3) エチレンオキサライド誘導体またはプロピレンオキサライド誘導体がポリエチレンオキサライド、ポリエチレングリコールまたはポリプロピレンオキサライド、ポリプロピレングリコールあるいはそれらのブロック共重合体の 1 種または 2 種以上からなる特許請求の範囲第 1 項記載の組成物。

(4) エチレンオキサライド誘導体またはプロピレンオキサライド誘導体が融点 40℃ 以上である特許請求

の範囲第 1 項記載の組成物。

(5) 硬化促進剤を添加してなる特許請求の範囲第 1 項記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は粉体塗料用エポキシ樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、エポキシ当量 400～4000 のビスフェノール A 型エポキシ樹脂、酸無水物、硬化促進剤および分子量 2000～40000 のエチレンオキサライド誘導体またはプロピレンオキサライド誘導体を溶解混練りしてなる粉体塗料用エポキシ樹脂組成物に関する。

エポキシ樹脂粉体塗料は、えられる硬化被膜の防食性、絶縁性、接着性などがすぐれているために、流動浸せき法、静電粉体塗装法、散布法などにより被塗装物の表面塗装に広範囲に使用されている。

このエポキシ樹脂粉体塗料の具備すべき性質としては、室温で粉体がプロフキнгをおこさず、ポットライフが長くしかも適度の流動性と硬化性を有することである。これらの性質は用いるエポ

(1)

(2)

キシ樹脂のベースレジンと硬化剤の種類により決定され、前記性質を有するエポキシ樹脂粉体塗料をうるために、一般にエポキシ樹脂としてエポキシ当量が400～4000でありかつデユラン融点（デユラン氏が考案した方法で、水銀が一定距離落下したときの温度で示す。以下、融点という）が40～170℃であるベースレジンが用いられ、また硬化剤としてジシアンジアミド、 BF_3 コンプレックス、イミダゾール誘導体、芳香族アミン、酸無水物などが用いられている。しかしながら、これらの硬化剤を用いて硬化したエポキシ樹脂塗膜は、一般にガラス転移温度が70～150℃できわめて高く、したがって被塗装物との熱膨張係数の差による応力が発生し、ワレクラックが発生する欠点がある。

本発明者は以上の欠点を排除し、ガラス転移温度が低く、室温でゴム状の可撓性にとむ塗膜を与える粉体塗料用エポキシ樹脂組成物を提供するべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

(8)

げられ、それらの代表的なものを例示すれば、たとえばエピコート1001、エピコート1002、エピコート1004、エピコート1007、エピコート1009（いずれもシエルケミカル社製）などがあげられる。用いるエポキシ樹脂のベースレジンにエポキシ当量が4000より大きいときは融点が高く混練が困難となり、また400より小さいときは融点が低く混練後固体となりえず、いずれも好ましくない。またエポキシ樹脂のベースレジンに融点が170℃より高いときは溶融混練温度を高くしなければならず、また40℃より低いときは室温で液状または半固形であるため、いずれも好ましくない。

本発明に用いる酸無水物としては、融点が40℃以上である通常のエポキシ樹脂用硬化剤があげられ、それらの代表的なものを例示すれば、たとえばテトラヒドロフタル酸無水物、フタル酸無水物、マレイン酸無水物、トリメリフト酸無水物、ポリアゼライツクポリ酸無水物、ピロメリフト酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物などがあげられる。用いる酸無水物の融点が40℃

(5)

すなわち本発明はエポキシ当量400～4000のビスフェノールA型エポキシ樹脂100部（重量部、以下同様）、酸無水物10～60部および分子量2000～40000のエチレンオキサイド誘導体またはプロピレンオキサイド誘導体20～200部を溶融混練してなることを特徴とする粉体塗料用エポキシ樹脂組成物に関するものであつて、特定の成分および組成割合からなるエポキシ樹脂組成物を粉体塗料として用いることにより、従来の粉体塗料用エポキシ樹脂組成物を用いるに比し、被塗装物と塗膜との熱膨張係数の差による応力が発生し、塗膜にワレクラックが発生するなどの欠点が完全に排除され、粉体塗料として必要な融点40℃以上であり、ガラス転移温度が低く、室温でゴム状の可撓性にとむ塗膜を与える粉体塗料用エポキシ樹脂組成物がえられるというきわめて顕著な効果が奏される。

本発明に用いるエポキシ樹脂としては、エポキシ当量が400～4000でありかつ融度が40～170℃程度であるビスフェノールA型エポキシ樹脂があ

(4)

より低いときはえられる溶融混練物の融点が低下し、固形樹脂がえられがたく、好ましくない。

また酸無水物の使用量としては、前記のごとくエポキシ樹脂100部に対し10～60部の範囲が採用され、これにより硬化物の特性がすぐれ、とくに熱劣化に対して性質変化をきたさない粉体塗料用エポキシ樹脂組成物がえられる。酸無水物の使用量がエポキシ樹脂100部に対し60部より多いときはえられる硬化物の熱劣化がはげしく、また10部より少ないときはえられる硬化物が室温放置により徐々に硬くなり、いずれも好ましくない。

本発明の粉体塗料用エポキシ樹脂組成物においては、必要なら硬化促進剤を添加してもよく、これによりエポキシ樹脂の硬化が促進され、またえられる硬化物が完全に硬化されるので好ましい。用いる硬化促進剤としては、たとえばイミダゾール誘導体、第3級アミン、有機金属塩などの通常の硬化促進剤があげられる。

本発明に用いるエチレンオキサイド誘導体またはプロピレンオキサイド誘導体としては、分子量

(6)

が2000~40000でありかつ融点が40℃以上であるポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコールまたはポリプロピレンオキサイド、ポリプロピレングリコールあるいはそれらのブロック共重合体などのポリオールがあげられ、それらの代表的なものを例示すればニユポール PE 68、ニユポール PE 78、ニユポール PE 108、ニユポール PEO 4000 S、ニユポール PEO 6000 S、ニユポール PEO 20000(いずれも三洋化成工業製)などである。

用いるエチレンオキサイド誘導体またはプロピレンオキサイド誘導体の分子量が40000より大きいものは市場でえにくく、また分子量が2000より小さくかつ融点が40℃より低いときはえられる溶解混練物が液状になり、好ましくない。

またエチレンオキサイド誘導体またはプロピレンオキサイド誘導体の使用量としては、前記のどとくエポキシ樹脂100部に対し20~200部、好ましくは40~150部の範囲が採用され、これによりえられる溶解混練物が固形であり、しかも可とう性にすぐれた粉体塗料用エポキシ樹脂組成物がえ

(7)

間放置することにより、結晶化して粉末化が可能である融点40~150℃の組成物としてえられる。前記放置時間は組成により異なり、通常1時間~1カ月間程度であるが、本発明においては特に限定されるものではない。本発明の組成物は、混練りしたのち室温で一定時間放置しなければ結晶化しえず、融点が40℃より低いものとなり、粉末化が不可能である。

しかしてえられる粉体塗料用エポキシ樹脂組成物は、ロートフレックス、アトマイザーペンシルなどにより粉砕され、30~500メッシュの粉体塗料として塗装用、絶縁用、防食用などの塗装に用いられる。

つぎに実施例および比較例をあげて本発明の粉体塗料用エポキシ樹脂組成物を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

実施例1

エビコート1004(シエルケミカル社製のビスフエノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量:950)

(9)

られる。エチレンオキサイド誘導体またはプロピレンオキサイド誘導体の使用量がエポキシ樹脂100部に対し200部より多いときは硬化物の熱劣化がはげしく、また20部より少ないときは硬化物の可塑性が劣り、いずれも好ましくない。

本発明の組成物においては、必要に応じて重合充てん剤、流れ調節剤、着色剤などが配合されうるが、充てん剤としてはシリカ、アルミナ、熔融石英、タルク、マイカ、ガラスチップなどがあげられ、流れ調節剤としてはモダフロー(モンサント社製)などがあげられ、また着色剤としてはベンガラ、フタロシアニングリーン、フタロシアニンブルー、酸化チタンなどがあげられる。

しかして本発明の粉体塗料用エポキシ樹脂組成物は、前記特定のエポキシ樹脂、酸無水物、エチレンオキサイド誘導体またはプロピレンオキサイド誘導体、さらに必要なら硬化促進剤、充てん剤、流れ調節剤、着色剤などをヘンシエルミキサーで混合したのち、加熱されたエクストルージ(たとえば、100℃)で混練りし、冷却後室温で一定時

(8)

100部、フタル酸無水物30部、2-メチルイミダゾール(硬化促進剤)1部およびニユポール PEO 6000 S(三洋化成工業製のポリエチレングリコール、分子量:6000、融点:60℃)50部を100℃のエクストルージにより溶解混練りして、粉体塗料用エポキシ樹脂組成物をえた。ついで溶解混練りしたのち室温で4日間放置した該組成物の融点および硬化物のガラス転移温度を測定した。これらの結果を第1表に示す。

またこの粉体塗料用エポキシ樹脂組成物を粉砕した40メッシュパスの粉体塗料を袋づめて室温で40日間放置したが、粉体のブロックはまったくおこらなかつた。さらにこの粉体塗料を流動浸せき法によりモータのコイルに塗布したが、えられた塗膜はワレがまったく生じなかつた。

実施例2

分子量が20000であるポリエチレングリコール(三洋化成工業製、融点:60℃)100部を用いたほかは実施例1と同様にして溶解混練りして、粉体塗料用エポキシ樹脂組成物をえた。ついで溶

(10)

融混練りしたのち室温で4日間放置した該組成物の融点および硬化物のガラス転移温度を測定した。これらの結果を第1表に示す。

またこの粉体塗料用エポキシ樹脂組成物を粉砕した60メッシュの粉体塗料を袋づめして室温で180日間放置したが、粉体のブロッキングはまったくおこらなかった。さらにこの粉体塗料を静電粉体塗装法により直流機のコイルエンドに塗布したが、えられた塗膜はワレがまったく生じなかった。

実施例3

エビコート1007(シエルケミカル社製のビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量:2200)100部、ビロメリフト酸無水物20部およびニユーボルPS78(三洋化成工業製、分子量:8000、融点:55℃)100部を実施例1と同様にして溶融混練りして、粉体塗料用エポキシ樹脂組成物をえた。ついで溶融混練りしたのち室温で1日間放置した該組成物の融点および硬化物のガラス転移温度を測定した。これらの結果を第1表に示す。

00

リエチレングリコール(三洋化成工業製、分子量:6000、融点:60~65℃)50部を実施例1と同様にして溶融混練りし、エポキシ樹脂組成物をえた。えられた該組成物は室温で液状であり、粉体塗料用エポキシ樹脂組成物として使用しえないものであつた。この組成物の硬化物のガラス転移温度を第1表に示す。

比較例3

分子量が1000であるポリエチレングリコール(三洋化成工業製、融点:37℃)50部を用いたほかは比較例2と同様にして溶融混練りし、エポキシ樹脂組成物をえた。ついで溶融混練りしたのち室温で4日間放置したが、該組成物は固化しえず液状のままであり、粉体塗料用エポキシ樹脂組成物として使用しえないものであつた。この組成物の硬化物のガラス転移温度を第1表に示す。

03

またこの粉体塗料用エポキシ樹脂組成物を粉砕した40メッシュの粉体塗料を袋づめして室温で40日間放置したが、粉体のブロッキングはまったくおこらなかった。さらにこの粉体塗料を流動浸せき法によりフェライトコアに塗布したが、えられた塗膜はワレがまったく生じなかった。

比較例1

エビコート1004(前出)100部、フタル酸無水物30部および2-メチルイミダゾール1部を実施例1と同様にして溶融混練りし、粉体塗料用エポキシ樹脂組成物をえた。えられた該組成物の融点および硬化物のガラス転移温度を測定した。これらの結果を第1表に示す。

またこの粉体塗料用エポキシ樹脂組成物を粉砕した40メッシュの粉体塗料をえた。さらにこの粉体塗料を流動浸せき法によりモータのコイルに塗布したが、えられた塗膜はワレが生じた。

比較例2

エビコート1004(前出)100部、フタル酸無水物30部、2-メチルイミダゾール1部およびギ

02

第 1 表

	組成物の融点 (℃)	硬化物のガラス 転移温度(℃)
実施例 1	60~80	10>
" 2	60~80	10>
" 3	60~80	10>
比較例 1	80~100	95
" 2	液 状	10>
" 3	液 状	10>

以上の結果より明らかなごとく、本発明の粉体塗料用エポキシ樹脂組成物は工業上きわめて有用なものである。

代理人 高野 信 一 (外1名)

04

手続補正書(自発)

昭和54年11月5日

特許庁長官殿

1. 事件の表示 特願昭 54-105179号

2. 発明の名称

粉体塗料用エポキシ樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
住所 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
名称(601) 三菱電機株式会社
代表者 進 藤 貞 和

4. 代理人住所 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
氏名(6699) 三菱電機株式会社内
弁理士 葛 野 信 一
(連絡先 03(435)6093特許部)

5. 補正の対象

(1) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書7頁7～8行の「ニューボール PEO 4000S、ニューボール PEO 6000 S、ニューボール PEO 20000」を「PEO 4000 S、PEO 6000 S、PEO 20000」と補正する。

(2) 同9頁10行の「ロートプレックス、アトマイザービンミル」を「ロートプレックス、アトマイザー、ビンミル」と補正する。

(3) 同10頁2～3行の「ニューボール PEO 6000 S」を「PEO 6000 S」と補正する。

以 上